



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07020084 A**(43) Date of publication of application: **24.01.95**

(51) Int. Cl.

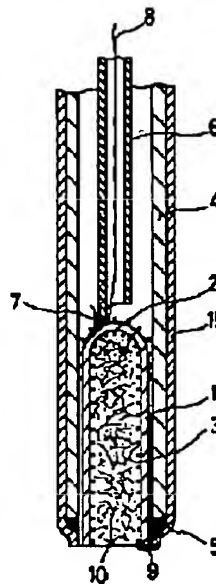
G01N 27/406**G01N 33/20**(21) Application number: **04013470**(71) Applicant: **TOKYO YOGYO CO LTD**(22) Date of filing: **28.01.92**(72) Inventor: **KOIDE KUNIHIRO
YAJIMA TAMOTSU****(54) SENSOR PROBE FOR MEASURING AMOUNT OF
HYDROGEN DISSOLUTION IN MELTED METAL****(57) Abstract:**

PURPOSE: To provide a sensor probe which can be miniaturized which can measure hydrogen concentration over a long period of time by preventing the reduction in solid electrolyte constituting a sensor element and accurately measuring the hydrogen concentration in the melted metal without dipping the sensor element directly into molten metal.

CONSTITUTION: A measurement electrode 3 consisting of a porous electrode is formed on the inner surface of a sensor element 1 whose one edge is blocked consisting of perovskite type proton conductive solid electrolyte and a reference electrode 2 consisting of a porous electrode is formed on the outer surface of the sensor element 1. Also, the sensor element 1 is fitted by an insulation pipe 4, a ceramic fiber 10 is filled into the sensor element 1, and at the same time a thin metal film 15 is coated on the outer-periphery surface of the pipe 4. Then, the sensor probe is dipped into the molten metal while supplying a reference gas to the outer surface of the sensor

element 1, thus filling the gaseous phase with a hydrogen gas concentration which is balanced with the hydrogen concentration in the molten metal and measuring the hydrogen gas concentration from galvanic electromotive force.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-20084

(43)公開日 平成7年(1995)1月24日

(51)IntCl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 27/406 33/20		L 9408-2 J 9218-2 J	G 0 1 N 27/ 58	Z

審査請求 有 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平4-13470

(22)出願日 平成4年(1992)1月28日

(71)出願人 000220767

東京窯業株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 鉄
鋼ビルディング

(72)発明者 小出 邦博

愛知県名古屋市中村区栄生町27-13

(72)発明者 矢嶋 保

岐阜県可児郡御嵩町御嵩2192-345

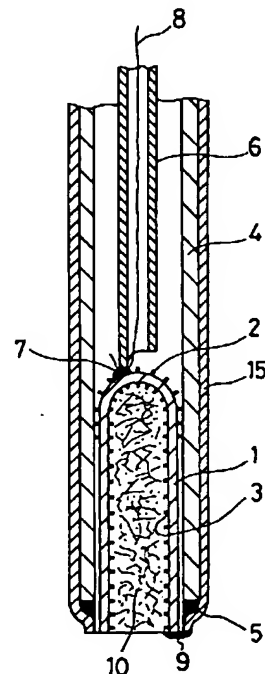
(74)代理人 弁理士 藤巻 正憲

(54)【発明の名称】 熔融金属中の水素溶解量測定用センサプローブ

(57)【要約】

【目的】 センサ素子を構成する固体電解質の還元を防止し、センサ素子を直接溶湯中に浸漬することなく熔融金属中の水素濃度を高精度で測定することができ、これにより長時間に亘って水素濃度を測定することができ、小型化が可能なセンサプローブを提供する。

【構成】 ペロブスカイト型プロトン導電性固体電解質からなる一端閉塞形のセンサ素子1の内面に、多孔質電極からなる測定極3を形成し、センサ素子1の外面には多孔質電極からなる基準極2を形成する。また、絶縁性パイプ4によりセンサ素子1を外嵌し、センサ素子1の内部にセラミックファイバ10を充填すると共に、パイプ4の外周面に薄い金属性皮膜15を被覆する。そして、センサ素子1の外面に基準ガスを供給しつつ、センサプローブを溶湯中に浸漬する。これにより、センサ素子1の内部に、熔融金属中の水素濃度と平衡する水素ガス濃度の気相が充満し、この水素ガス濃度をガルバニ起電力から測定する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ペロブスカイト型プロトン導電性固体電解質からなる一端閉塞形の素子と、この素子の内面に形成された多孔質電極からなる測定極と、前記素子の外面に形成された多孔質電極からなる基準極と、前記基準極と測定極とを隔離するシール材と、ガルバニ起電力の基準となる基準物質を前記基準極に接触させる手段と、前記素子とその開放端側を先端側にして外嵌するセラミックパイプと、前記素子内に充填され熔融金属の侵入を阻止するセラミックファイバと、前記セラミックパイプ及び素子の外周面の熔融金属に浸漬される部分に被覆され前記熔融金属との間の濡れ性を改善する皮膜とを有することを特徴とする熔融金属中の水素溶解量測定用センサプローブ。

【請求項2】 ペロブスカイト型プロトン導電性固体電解質からなる一端閉塞形の素子と、この素子の内面に形成された多孔質電極からなる基準極と、前記素子の外面に形成された多孔質電極からなる測定極と、前記基準極と測定極とを隔離するシール材と、ガルバニ起電力の基準となる基準物質を前記基準極に接触させる手段と、前記素子にその閉塞端より突出して外嵌されたスリーブと、このスリーブの前記素子から突出した部分内に充填され熔融金属の侵入を阻止するセラミックファイバと、前記スリーブの外周面の熔融金属に浸漬される部分に被覆され前記熔融金属との間の濡れ性を改善する皮膜とを有することを特徴とする熔融金属中の水素溶解量測定用センサプローブ。

【請求項3】 前記基準物質を前記基準極に接触させる手段は、標準ガス又は固体基準物質であることを特徴とする請求項1又は2に記載の熔融金属中の水素溶解量測定用センサプローブ。

【請求項4】 前記皮膜は、厚さが3 μm 以上の金属皮膜であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の熔融金属中の水素溶解量測定用センサプローブ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、熔融金属中の水素濃度を測定するための水素溶解量測定用センサプローブに関する。

【0002】

【従来の技術】熔融金属中の水素濃度を測定する方法としては、①減圧下のサンプルの表面に最初に気泡が発生したときの圧力とサンプルの温度とから水素ガス量を算出するイニシャルバブル法、②減圧下で凝固させたサンプル中の気泡の状態観察、標準試料の比重との比較及び試料断面の気泡の状態から水素ガス量を測定する減圧凝固法、並びに③少量のガスを溶湯に注入し、これを溶湯中で循環させた後、回収し、このガス中に水素ガスが拡散し、平衡状態になったところで、ガスクロマトグラフ

ィ法により前記排出ガス中の水素ガスを分析するテレガス法等がある。

【0003】しかし、これらの方法では、実際の製造現場で使用するには測定時間がかかりすぎたり、精度が悪かったり、装置が大がかりになったり、測定に多大のコストがかかるという問題点がある。

【0004】本願発明者等は、これまでに高温でプロトン導電性を示す固体電解質 $\text{SrCe}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ を用いてガルバニ電池式の水素センサを構成し、センサの基準極側の水素分圧と熔融金属中の水素濃度との間の水素活量差によって生じる起電力から熔融金属中の水素濃度を測定する方法を提案している。この方法は、測定にかかる費用も少なく、短時間に測定ができ、熔融金属内の水素濃度の変化を連続的に起電力として測定することができる等の利点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、熔融金属、特にアルミニウムのように平衡酸素分圧が極めて低い金属中では、固体電解質が還元されて、固体電解質と熔融金属との界面に絶縁性の酸化物膜ができてしまい、長時間の測定が困難であるという難点がある。即ち、プロトン導電性固体電解質を用いた熔融金属中の水素濃度を測定する際に、直接センサプローブを熔融金属中に浸漬すると、センサの使用温度400～1100℃で熔融金属と固体電解質との界面に絶縁性の酸化物膜が生じ、これにより水素濃度の測定が不能になってしまう。

【0006】本発明はかかる問題点に鑑みてなされたものであって、センサ素子を構成する固体電解質の還元を防止するために、センサ素子を直接溶湯中に浸漬することなく熔融金属中の水素濃度を測定することができる熔融金属中の水素溶解量測定用センサプローブを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明に係る第1の熔融金属中の水素溶解量測定用センサプローブは、ペロブスカイト型プロトン導電性固体電解質からなる一端閉塞形の素子と、この素子の内面に形成された多孔質電極からなる測定極と、前記素子の外面に形成された多孔質電極からなる基準極と、前記基準極と測定極とを隔離するシール材と、ガルバニ起電力の基準となる基準物質を前記基準極に接触させる手段と、前記素子とその開放端側を先端側にして外嵌するセラミックパイプと、前記素子内に充填され熔融金属の侵入を阻止するセラミックファイバと、前記セラミックパイプ及び素子の外周面の熔融金属に浸漬される部分に被覆され前記熔融金属との間の濡れ性を改善する皮膜とを有することを特徴とする。

【0008】本発明に係る第2の熔融金属中の水素溶解量測定用センサプローブは、ペロブスカイト型プロトン導電性固体電解質からなる一端閉塞形の素子と、この素子の内面に形成された多孔質電極からなる基準極と、前

記素子の外面に形成された多孔質電極からなる測定極と、前記基準極と測定極とを隔離するシール材と、ガルバニ起電力の基準となる基準物質を前記基準極に接触させる手段と、前記素子にその閉塞端より突出して外嵌されたスリーブと、このスリーブの前記素子から突出した部分内に充填され熔融金属の侵入を阻止するセラミックファイバと、前記スリーブの外周面の熔融金属に浸漬される部分に被覆され前記熔融金属との間の濡れ性を改善する皮膜とを有することを特徴とする。

【0009】前記ペロブスカイト型プロトン導電性固体電解質は、 $\text{SrCe}_{0.9}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-x}$ 、 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ 、 $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ 等の組成を有する。また、前記カップ状のセンサホルダはガス非透過性の緻密なセラミック製の材料で形成されている。また、前記シール材は、センサ使用前にシール処理をする場合は、前記固体電解質、例えば $\text{SrCe}_{0.9}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-x}$ 、 $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ 及び $\text{BaCe}_{0.9}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-x}$ 等のセンサ使用温度域300～1100℃間における熱膨張係数 $8.5 \times 10^{-6} \sim 9.8 \times 10^{-6}$ （/℃）に近い熱膨張係数 $8.0 \times 10^{-6} \sim 10.0 \times 10^{-6}$ （/℃）をもち、流動点がセンサ使用温度以上である緻密質ガラスシール材を使用するか、又はセンサ使用時にシールする場合は、使用温度以下の軟化温度を持ち、且つ、使用温度以上の流動点を持つ緻密質ガラスシール材を使用することが好ましい。

【0010】前記センサ素子の開放端部又は前記スリーブの突出側端部に充填されるセラミックファイバとしては、アルミナファイバ等がある。また、前記皮膜は、熔融金属による濡れ性を改善する金属皮膜、例えば、Pt、Pd、Rh若しくはNi等の金属又はAl等の被測定金属で形成されている。

【0011】

【作用】本発明においては、センサ素子の内部又はスリーブの突出側端部にセラミックファイバが充填されているので、このセラミックファイバにより、熔融金属がセンサ素子内部又はスリーブ内部に侵入することが防止される。これにより、熔融金属がセンサ素子に接触することが防止される。一方、このセラミックファイバの内部には、ガスが浸透するので、熔融金属の湯面と接触するガスがこのセラミックファイバが充填された部分に充填する。これにより、熔融金属と接触する気相が形成される。また、本発明においては、セラミックパイプ又はスリーブの外周面に熔融金属との間の濡れ性が高い皮膜で被覆されているので、センサプローブと熔融金属との間に外気が侵入してセラミックファイバにより充填された部分に侵入し、外気が前記気相に混入してしまうことを防止できる。この皮膜は、焼き付け法又は溶射法により形成することができ、その厚さは3μm以上にすることが好ましい。

【0012】前記気相は、熔融金属の湯面と接触してい

るので、前記気相中の水素ガスの分圧は、熔融金属中の水素成分の濃度と平衡になる。そこで、熔融金属中の水素成分の量を、前記気相中の水素分圧として測定する。この測定原理は、プロトン導電性固体電解質を用いたガルバニ電池の起電力を測定することにより行うものである。このようにして、この水素溶解量測定用センサプローブで熔融金属の表面と接触する高温の気相中の水素濃度を測定し、この気相中の水素濃度が平衡値に達したときの水素濃度から熔融金属中の水素濃度を決定することができる。

【0013】プロトン導電性を示す固体電解質を用いる水素濃度電池式の水素センサは高温で安定に作動し、下記数式1で与えられる理論値に近い起電力を示す。

【0014】

【数1】

$$E = (RT/2F) \ln [P_{H_2}(1)/P_{H_2}(2)]$$
但し、Eは起電力（V）、Rは気体定数、FはFaraday定数、Tは絶対温度、 $P_{H_2}(1)$ 、 $P_{H_2}(2)$ は夫々測定極側の水素分圧及び基準極側の水素分圧である。

【0015】熔融金属中の水素濃度とその溶湯上の水素分圧との間には平衡関係が成り立ち、下記数式2のSievertsの規則に従う。

【0016】

【数2】 $S = K (P_{H_2})^{1/2}$

但し、Sは水素の平衡溶解度、Kは定数、 P_{H_2} は溶湯上の水素分圧である。

【0017】この数式2から分かるように、溶湯に接した気相中の水素分圧を測定できれば溶湯中に溶解している水素濃度を求めることができる。

【0018】一般に熔融金属中の水素濃度は、その溶湯と接した気相中の水素分圧と溶湯温度とに依存し、その水素分圧及び溶湯温度の依存性はSieverts則とHenry則に従う。このため、水素濃度Sは下記数式3で表すことができる。

【0019】

【数3】

$$\log S = A - (B/T) + (1/2) \log (P_{H_2})$$

但し、A及びBは金属の組成に依存した定数である。

【0020】そこで、図1に示すような形状のセンサを組み、これを溶湯中に浸漬させてタンマン管状の電解質センサ素子内に溶湯と接触した気相が占める空間を形成し、この気相中に溶湯から放出される水素ガスの分圧を本発明の水素溶解量測定用センサプローブを用いて測定する。このセンサプローブの基準極と測定極との間に発生する起電力から、前記数式1を用いて水素分圧 P_{H_2} を求め、この水素分圧を数式3に代入することにより、溶湯中の水素濃度Sを求めることができる。

【0021】このように本発明によれば、固体電解質からなるセンサ素子が直接溶湯金属と接触せずに、溶湯中の水素濃度を長時間測定することができる。

【0022】

【実施例】次に、本発明の実施例について添付の図面を参照して具体的に説明する。

【0023】図1は本発明の第1の実施例に係る水素溶解量測定用センサプローブを示す断面図である。

【0024】センサ素子1はペロブスカイト型プロトン導電性固体電解質（例えば、 $\text{SrCe}_{0.9}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-x}$ 、 $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ 、 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-x}$ 等）からなる一端閉塞形状をなし、そのセンサ素子1の外面と内面に多孔質の例えば、Pt、Ni、又は酸化物導電体等からなる夫々基準極2及び測定極3が焼付けにより形成されている。

【0025】センサ素子1には、その閉塞端側の部分がセンサ素子保持用のセラミック絶縁管4に外嵌されており、センサ素子1はその開放端側の部分が若干セラミック絶縁管4から突出した状態で、ガラスシール材5によりセラミック絶縁管4に固定され、また気密的にシールされている。これにより、センサ素子1はその大部分がセラミック絶縁管4及びシール材5により被覆されている。また、セラミック絶縁管4の外周面及びガラスシール材5の表面は、Pt、Pd、Rh、Ni又はAl等のように、熔融金属に対して濡れ性が優れた金属の皮膜15が10乃至1000 μm の厚さに形成されている。この金属皮膜15は、前記金属のペーストをセラミック絶縁管4の外周面に塗布し、電気炉を使用して焼き付けることにより形成することができる。又は、前記金属を溶射することにより、皮膜15をセラミック絶縁管4の外周面に形成することもできる。

【0026】このセラミック絶縁管4内には、基準用ガス（一定水素濃度のガス）導入用の緻密質のセラミック（例えば、アルミナ質、ムライト質、又は窒化珪素質）からなるパイプ6が挿入されている。このパイプ6内には、Pt線又はNi線等のリード線8が挿入されている。このリード線8はPt又はNi等の金属ペースト7によりセンサ素子1の外面の基準極2と電気的に接続されている。

【0027】そして、セラミック絶縁管4内に同心的に配置された内管であるパイプ6内の通路を介して基準ガスが基準極2に供給され、外管である絶縁管4と内管のパイプ6との間の間隙を通路として基準ガスが基準極2の周囲から排出される。センサ素子1の内面の測定極3と外周面の金属皮膜15とはセンサ素子1の下端部にて導電性ペースト9により相互に導通している。これにより、この導電性ペースト9及び金属皮膜15を介して測定極3が外部の信号処理装置に導出されるようになっている。センサ素子1の内部には、アルミナファイバ等のセラミックファイバ10が充填されている。

【0028】次に、このように構成されたセンサプローブの動作について説明する。まず、セラミックパイプ4を溶湯（図示せず）内に浸漬し、センサ素子1の内側に

外界から隔離された空間を形成する。この場合に、センサプローブの外周面に金属皮膜15が形成されているので、熔融金属に対する濡れ性が良好であり、このセンサプローブの外周面と熔融金属との間を流通して外気がセンサ素子1内部まで侵入することが防止される。従って、センサ素子1の内側を確実に外気から隔離することができる。このセンサ素子1の内部には、セラミックファイバ10が充填されているので、溶湯はセンサ素子1の内部には侵入せず、このセンサ素子1内部は気相（ガス）が浸透する。この気相は熔融金属と接触しているので、気相中の水素ガスの濃度は熔融金属中に溶解している水素の濃度と平衡になる。

【0029】即ち、溶湯中の水素溶解度Sと前記空間内の水素分圧 P_{H_2} の間には、前記数式3にて示す関係が成立する。そこで、この空間内の水素分圧 P_{H_2} を、センサ素子1により、ガルバニ起電力を利用して測定する。即ち、前記セラミックファイバ10内のガスに接触する測定極3と、センサ素子1の外面で基準ガスと接触する基準極2との間に発生する起電力Eを検出し、この起電力から前記数式1に従って溶湯上の水素分圧 P_{H_2} を求める。そして、この水素分圧 P_{H_2} から、前記数式3により、溶湯中の水素溶解度Sを求める。このようにして、溶湯中の水素溶解度を、センサ素子1を溶湯中に接触させずに測定することができる。このため、溶湯によるセンサ素子1の浸食が回避され、長時間に亘って水素溶解量を測定することができる。

【0030】次に、図2を参照して本発明の第2の実施例について説明する。

【0031】センサ素子21はペロブスカイト型プロトン導電性固体電解質（例えば、 $\text{SrCe}_{0.9}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-x}$ 、 $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ 、 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-x}$ 等）からなる一端閉塞形状をなし、そのセンサ素子21の内面と外面に多孔質の例えば、Pt、Ni、又は酸化物導電体等からなる夫々基準極22及び測定極23が焼付けにより形成されている。

【0032】センサ素子21の上半部には、センサ素子保持用のセラミック絶縁管24の一端部が挿入され、セラミック接着剤27によりセンサ素子21とセラミック絶縁管24とが固定されている。この絶縁管24の中心孔内には、Pt線又はNi線等のリード線25が挿入されている。このリード線25はPt又はNi等の金属ペースト26によりセンサ素子21の内面の基準極22と電気的に接続されている。

【0033】センサ素子21内の絶縁管24により封入される空間には、ガルバニ起電力の基準となる固体基準物質12が基準極22と接触して充填されている。この固体基準物質12としては、ハイドロキシアパタイト及びリン酸アルミニウム等がある（特開昭63-269053号公報）。

【0034】センサ素子21には両端開放のセラミック

7

製スリーブ28が外嵌されている。このスリーブ28の上端はセンサ素子21の上端と面一であり、スリーブ28の下端はセンサ素子21の下端よりも若干下方に突出している。スリーブ28及びセンサ素子21の上端にはガラスシール材29が配置されていて、このスリーブ28及びセンサ素子21の上端とセラミック絶縁管24の外周面との間を気密的にシールしている。また、アルミナファイバ等のセラミックファイバ14がスリーブ28の突出部分の内部に充填されている。更に、スリーブ28及びセラミック絶縁管24の外周面には、第1の実施例と同様に、熔融金属との濡れ性が良好な金属からなる皮膜16が形成されている。更にまた、スリーブ28の内面下部には導電性ペースト13が塗布されていて、この導電性ペースト13はセンサ素子21の外面の測定極23及びスリーブ28の外面の金属皮膜16に導通している。これにより、この導電性ペースト13及び金属皮膜16を介して測定極23が外部の信号処理装置に導出されるようになっている。

【0035】次に、このように構成されたセンサプローブの動作について説明する。まず、スリーブ28の下部を若干溶湯（図示せず）内に浸漬する。これにより、スリーブ28及びセンサ素子21に囲まれた領域が溶湯と接触する。従って、この溶湯と接触する気相がセラミックファイバ14内に充填し、センサ素子21の測定極23がこの気相と接触する。

【0036】そうすると、溶湯内に溶解している水素が、前記気相中の水素ガスと平衡になり、溶湯中の水素溶解度Sと前記気相内の水素分圧 P_{H_2} との間には、前記数式3にて示す関係が成立する。そこで、第1の実施例と同様にして、前記気相内の水素分圧 P_{H_2} を、センサ素子21により、ガルバニ起電力を利用して測定する。但し、ガルバニ電池の基準となるのは、センサ素子21内で基準極22と接触する固体基準物質12である。このようにして、溶湯中の水素溶解度を、センサ素子1を溶湯中に接触させずに測定することができる。このため、溶湯によるセンサ素子21の浸食が回避され、長時間に亘って水素溶解量を測定することができる。

【0037】なお、上記各実施例のセンサプローブの使用方法において、センサ素子1又はスリーブ28を溶湯中に深く浸漬する必要はない。センサ素子1又はスリーブ28の下端部の若干の部分が溶湯中に完全に浸漬され、測定極3、23に接触する気相がフィルタ10、14を介して外界と連通しない程度にセンサプローブを浸漬せれば良い。

【0038】次に、図2に示す実施例のセンサプローブを製造し、溶湯中の水素溶解量の測定試験をした結果について説明する。まず、ペロブスカイト型プロトン導電性固体電解質である $CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-x}$ からなる一端閉塞型センサ素子21の内面及び外面に、白金多孔質電極を900℃の温度で焼き付けた。

8

【0039】次に、固体基準物質12として $AlPO_4$ と $La_{0.9}Sr_{0.1}CoO_{3-x}$ の混合粉末を充填し、Ptリード線25を通したアルミナ絶縁管24をその先端部にPtペースト26を塗布してセンサ素子21に挿入し、セラミック接着剤27により固定した。その後、センサ素子21の先端から焼く10mm突出する長さのアルミナ製スリーブ28をセンサ素子21に外嵌し、アルミナ絶縁管24と共に、粉末ガラスシール材29（組成： $Na_2O_3 \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$ 、熱膨張係数： 9.5×10^{-6} 、軟化点： $695^\circ C$ 、流動点： $880^\circ C$ ）により固定し、シールした。また、スリーブ28の先端部内には、アルミナファイバを充填した。このようにして組み立てたものを、電気炉にて加熱（昇温・降温速度 $5^\circ C/分$ 、 $850^\circ C$ で10分保持）し、粉末ガラスシール材29を融着し、セラミック接着剤15、27を固化させた。

【0040】次に、このセンサプローブを使用して、図3に示すように、黒鉛坩堝30内で溶融させたアルミニウム溶湯31中の水素溶解量を測定した。アルミニウム溶湯31上の水素ガス分圧は、Arガス源37と水素ガス源36とに連結されたガス混合器35から、これらのガスの配合量を種々設定して得た混合ガスを坩堝30内に導入することにより、調節した。そして、この種々の水素分圧雰囲気下におくことにより、溶湯中の水素濃度を種々の値に制御し、その条件でセンサ素子21の起電力を測定した。溶湯温度及び起電力の測定値はレコーダ33に記録した。なお、坩堝30内の溶湯はヒータ34により加熱して所定の温度に保持した。本実施例のセンサプローブの測定値の精度を見積もるため、ガスクロマトグラフィ分析装置38を使用して、アルミニウム溶湯31内の水素濃度をTelegas（テレガス法）法により測定した。この場合に、窒素ガス源40から窒素ガスを溶湯中に吹き込み、溶湯中で窒素ガスをバブリングさせて、循環させ、溶湯湯面上の雰囲気窒素ガス中の水素濃度が溶湯内の水素濃度と平衡に達したときの窒素ガス中の水素濃度を、ガスクロマトグラフ分析装置38に導き、このガスクロマトグラフィ分析装置38により水素濃度を測定した。また、測定対象の溶湯31の温度はK熱電対32により測定した。なお、溶湯の温度は $700 \sim 800^\circ C$ であった。なお、このテレガス法は、溶湯中の水素濃度を高精度で測定できる方法として知られているものである。

【0041】図4は、横軸にテレガス法により測定した水素濃度を取り、縦軸にセンサ素子の起電力をとってその測定値を○で示すグラフ図である。但し、このデータは、99重量%の純度のアルミニウム溶湯を $750^\circ C$ に加熱した場合のものである。この図4に示すように、テレガス法により測定した溶湯中の水素濃度とセンサ素子の起電力との間には、極めて良好な相関関係が存在する。他の温度条件等においても同様の関係が得られる。

【0042】図5はテレガス法により求めた溶湯中の水

素濃度測定値を横軸にとり、本実施例のセンサ素子を用いて測定した水素濃度の測定値を縦軸にとって、両者を比較したグラフ図である。この図5から明らかなように、テレガス法で求めた値と本発明に係るセンサを用いて測定した値は極めてよく一致した。従って、本実施例のセンサプローブの測定値の精度が極めて高いことがわかる。

【0043】

【発明の効果】本発明によれば、熔融金属（溶湯）中にセンサプローブを浸漬するだけで、この溶湯中に溶解している水素濃度を測定することができ、センサプローブのセンサ素子自体は殆ど又は全く溶湯に接触しないので、長時間にわたる連続測定が可能である。また、センサプローブのセンサ素子の起電力を測定するだけで、溶湯中の水素濃度を測定できるので、測定装置の小型化が可能であり、実際の鑄造工程で使用するに当たり、操作性が向上する。また、テレガス法のようにガスを循環させる必要がないため、測定に必要なランニングコストも低減できる。このため、本発明により、小型で測定精度が高く、信頼性が高い熔融金属中の水素濃度測定装置を

提供することができる。
【0044】また、従来、測定精度が優れているとされるテレガス法による場合は、脱ガス処理行程のときのように溶湯の流れが速いような場合には使用することができない。しかし、本発明に係るセンサプローブは、溶湯に流れがあっても何ら支障なく水素濃度を測定すること*

*ができるので、その測定対象が著しく拡大され、本発明は水素濃度測定を必要とする技術分野において、極めて有益である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例に係る水素溶解量測定用センサプローブを示す断面図である。

【図2】本発明の第2の実施例に係る水素溶解量測定用センサプローブを示す断面図である。

【図3】本実施例のセンサプローブの測定精度を試験する装置を示す模式図である。

【図4】テレガス法による水素濃度測定値と、本実施例のセンサ素子の起電力との関係を示すグラフ図である。

【図5】テレガス法による水素濃度測定値と、本実施例のセンサ素子による水素濃度測定値との関係を示すグラフ図である。

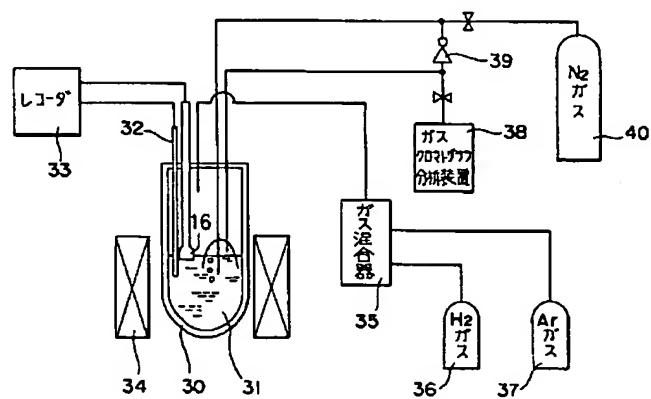
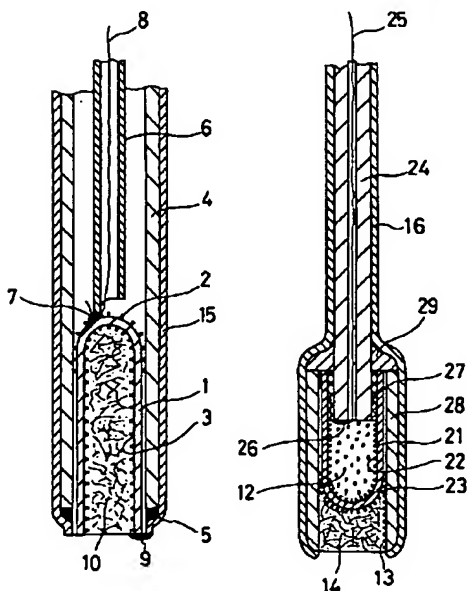
【符号の説明】

- 1, 21; センサ素子
- 2, 22; 基準極
- 3, 23; 測定極
- 4, 24; セラミック絶縁管
- 5, 29; ガラスシール材
- 8, 25; リード線
- 10, 14; セラミックファイバ
- 11, 15, 27; セラミック接着剤
- 12; 固体基準物質

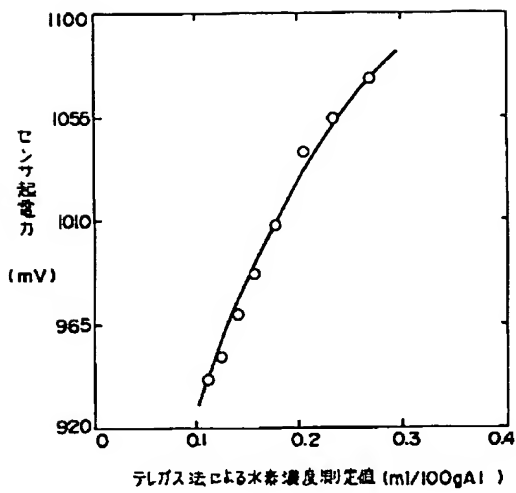
【図1】

【図2】

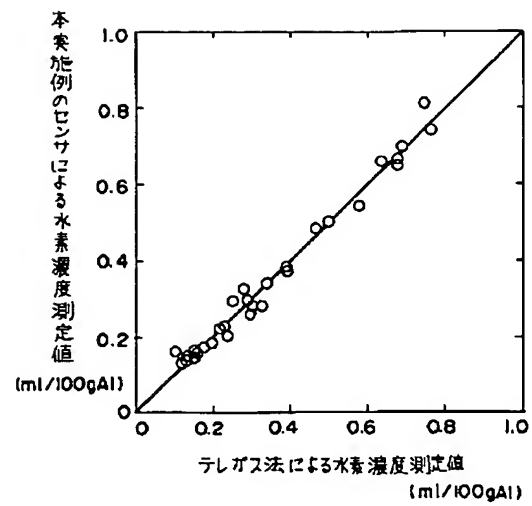
【図3】



【図4】



【図5】



【手続補正書】

【提出日】平成5年4月27日

【手続補正1】

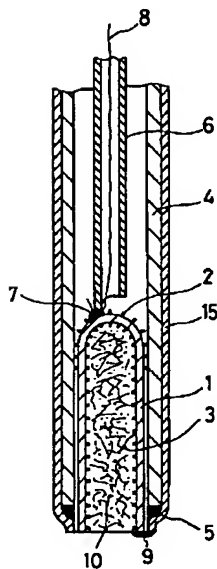
【補正対象書類名】図面

* 【補正対象項目名】全図

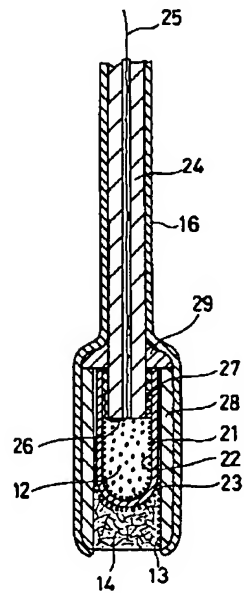
【補正方法】変更

* 【補正内容】

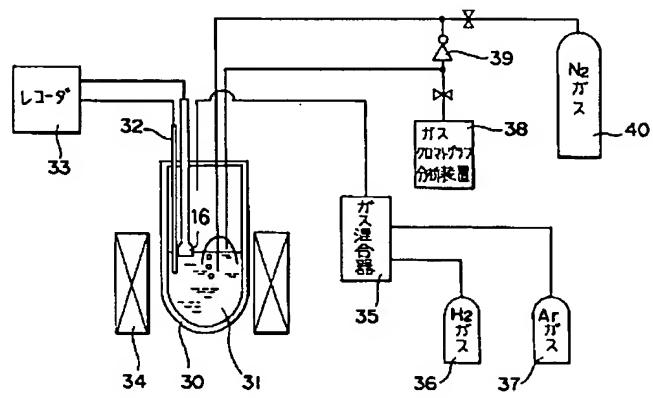
【図1】



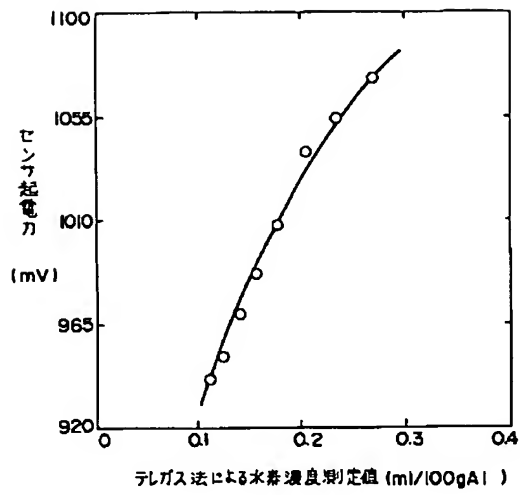
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

